

003468428

WPI Acc No: 1982-16372E/ 198209

Photocuring pressure-sensitive adhesive compsn. - contains radical crosslinking ethylenically unsatd. adhesive and chain transfer agent

Patent Assignee: HITACHI CHEM CO LTD (HITB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 57010667	A	19820120	JP 8086163	A	19800624	198209 B
-------------	---	----------	------------	---	----------	----------

JP 85028318	B	19850704			198531	
-------------	---	----------	--	--	--------	--

Priority Applications (No Type Date): JP 8086163 A 19800624

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 57010667	A		4		
-------------	---	--	---	--	--

Abstract (Basic): JP 57010667 A

Compsn. contains (1) 100 pts. wt. of radical crosslinking ethylenic unsatd. double bond-contg. photocuring pressure-sensitive adhesive and (2) 0.2-20 pts. wt. of chain transfer agent.S (2) is e.g. butylmercaptan, diphenyl disulphide, carbon tetrachloride, carbon tetrabromide. (1) is e.g. a mixt. and prepolymer of liq. copolymerising monomers contg. radical crosslinking ethylenic unsatd. double bond such as alkyl (meth)acrylate, or a mixt. of the prepolymer and the monomer.

The light for curing of the compsn. includes ultraviolet rays (wave length 180-460 nm), electron rays and gamma rays (dose: 0.1-100 Mrad).

The light-irradiation time is 0.1-30 sec. Opt. photosensitiser such as benzoin, benzoin methyl ether, benzil, diphenyl disulphide in an amt. of pref. 0.01-20 pts. to 100 pts. of (1) is used.S The compsn. has excellent adhesive property and homogeneous crosslinking density.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—10667

⑤ Int. Cl.³
C 09 J 3/14

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J

④ 公開 昭和57年(1982) 1月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 光硬化型感圧性接着剤組成物

① 特 願 昭55—86163

② 出 願 昭55(1980) 6月24日

⑦ 発 明 者 太田共久

下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑧ 発 明 者 中尾紀代史

下館市大字小川1500番地日立化

成工業株式会社下館研究所内

⑨ 発 明 者 長岐剛

下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑩ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番
1 号

⑪ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化型感圧性接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. ラジカル架橋性エチレン性不飽和二重結合を有する光硬化型感圧性接着剤 100 重量部に対し、連鎖移動剤を 0.2 ~ 2.0 重量部含有することを特徴とする光硬化型感圧性接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光硬化型感圧性接着剤組成物に関する。更に詳しくは接着特性の優れたアクリル系光硬化型感圧性接着剤組成物に関する。

従来、感圧性を有する公知のポリアクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル共重合体などにおいては、所望の接着特性を発揮させるために比較的高分子量、高粘度の重合体を使用する必要がある、このため有機溶剤に溶解して溶液の状態として基材上に塗布しなければならな

い。しかしながら、使用した大量の溶剤を蒸発させなければならず、塗布後の乾燥工程に長時間を必要とする。しかも、上記目的に使用される溶剤は揮発性であつて、燃えやすく、人体に悪影響を及ぼすものが多いから、その使用がしばしば火災発生の原因となつたり、種々の公害問題を引き起こす。また経済的見地並びに上記公害防止上の観点から、その設備が不可避とされる溶剤回収装置は一般に高価であつて、かつ設備的に大きな場所を必要とする。

上記欠点を防止するために、近年感圧性接着剤の無溶剤化が検討されて来た。

その一つとして、光硬化型感圧性接着剤が脚光をあびている。その理由は光硬化型感圧性接着剤では、前述の溶液型感圧性接着剤の欠点である有機溶剤を原則として含んでいない、いわゆる無溶剤化が可能であり、あるいは含んでも少量であること、さらに(1)活性エネルギー源である光を用いるため硬化(重合)反応が早い；(2)硬化反応が光照射されている時だけ硬化が進

行するため、ポットライフの調節が自由にできる；(3)製造の際大きな乾燥炉を必要としない；などの特徴をもっているためである。ところがこの光硬化型感圧性接着剤の場合でも下記の欠点がある。

つまり、一般に重合（硬化）反応は、光照射後発生したラジカルより、不飽和二重結合へと進行するが、反応速度が早く、過剰に架橋しやすい。（結果として、ガラス転移点が上昇する）それゆえ、形成した皮膜はもろく、極端な場合重合収縮が大ききき裂を生ずる。つまり形成された皮膜は大きな破断強度を有するが、ほとんど伸びずゴムの性質を示さない。一方、過剰の架橋を抑制するため、分子内の不飽和二重結合量を減らすと局部的に反応が進行して、架橋度の密な所が点在するだけで、全体としては十分な架橋力が得られないなどの結果となる。このように感圧性接着剤としての接着特性を維持することは難かしい状況にある。

以上のような状況に鑑み本発明者らは、ラジ

カル架橋性エチレン性不飽和二重結合を有する光硬化型接着剤に連鎖移動剤を配合することにより硬化（重合）反応が均一に進むことを見出し本発明に至つたものである。

すなわち本発明は、ラジカル架橋性エチレン性不飽和二重結合を有する光硬化型感圧性接着剤100重量部に対し連鎖移動剤を0.2～20重量部含有させたことを特徴とする。

本発明の目的とするところは光硬化型感圧性接着剤に有するラジカル架橋性エチレン性不飽和二重結合の硬化反応を可能な限り均一に進行させ、一定の架橋密度を有する接着剤組成物を提供することにある。そのために、不飽和二重結合のラジカル重合反応を添加した連鎖移動剤により、効果的に連鎖移動反応を起こさせ、出来るだけ分子間が架橋するのを抑制しようとするものである。すなわち、連鎖移動により、一定の架橋力を持つための必要な重合度以上にならないようにして、皮膜全体から見ると優れた伸びと破断強度を持つたゴムの性質をもたせよ

うとするものである。

本発明において連鎖移動剤は、光硬化型感圧性接着剤100重量部に対して0.2～20重量部となるような割合に添加するのが好ましい。0.2重量部以下では効果はなく、逆に20重量部以上では連鎖移動が大きく接着剤層の架橋力が不足するためである。

連鎖移動剤としては、例えばブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなどのメルカプタン類、ジフエニルジスルフィドなどの二硫化物あるいは四塩化炭素、四臭化炭素などの脂肪族ハロゲン化物等が挙げられる。

次に、光硬化型感圧性接着剤としては、アクリル酸アルキルエステルあるいはメタクリル酸アルキルエステル等のラジカル架橋性エチレン性不飽和二重結合等の官能基を有し、液状の共重合せしめることができるモノマーの混合物、または相応するプレポリマーあるいはモノマーとプレポリマーの混合物で、液状で無溶剤のものあるいは溶剤を使用しても少量のものである。

ここで、プレポリマーとしては反応性を有する不飽和二重結合を1分子あたり1個以上、末端あるいは側鎖にもつものである。さらに、この感圧性接着剤に対して粘着付与剤を加えるなり、更に必要に応じて軟化剤、酸化防止剤、充填剤、顔料等を混入する場合がある。

さらに、本発明でいう光とは、活性エネルギー線である紫外線並びに電子線や γ 線の様な電離性放射線をいう。紫外線の場合波長範囲は、約180 \AA ～約460 \AA であり、適当な発生源としては水銀アーク、低圧、中圧、高圧あるいは超高圧の水銀ランプなどがあげられる。

また、電子線や γ 線などの場合線量は0.1～100 Mrad の範囲で使用できるが、好ましくは0.5～50 Mrad 程度である。また、照射時間としては0.1～30秒程度が一般的である。

本発明の光硬化型感圧性接着剤組成物は光照射により、速やかに硬化するが、硬化を一層促進させるために硬化促進剤を含有せしめることもでき、多くの場合、これは好ましいことであ

る。光が紫外線である場合には、光増感剤が用いられる。好適に利用できる光増感剤としては例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインオクチルエーテルなどのときベンゾイン化合物、ベンジル、ジアセチル、メチルアントラキノン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの如きカルボニル化合物、ジフェニルジスルフィド、ジチオカーバメートなどの如き硫黄化合物、 α -クロルメチルナフタリンなどのときナフタレン系化合物、アントラセン、塩化鉄などのとき金属塩などがあげられる。光増感剤の使用量は、光硬化性感圧性接着剤100部に対して0.01~20部、更に好ましくは0.1~10部の範囲であるのがよい。

光が電子線や γ 線のような電離性放射線である場合には、増感剤を用いなくても速やかに硬化するので、特に増感剤を用いる必要はない。

以下実施例をもつて説明する。なお以下に於

いて部とあるは重量部を示す。

実施例1. および比較例1.

2-エチルヘキシルアクリレート95部、トリメチロールプロパントリアクリレート5部、ベンゾフェノン3部からなるモノマー混合物に連鎖移動剤としてのラウリルメルカプタン5部を添加し、光硬化性感圧性接着剤組成物を作成した。

次に比較例1.として上述のラウリルメルカプタンを除いた組成物を選び、皮膚特性の比較を行なった。皮膚の作成は、それぞれの組成物をシリコン処理した離型紙に一定厚み(約1mm)塗布し、市販の高圧水銀灯(強度80W/cm)で、高さ20cmの位置より約5秒間紫外線照射することにより、重合、網状化することによつて行なった。そして、それぞれの皮膚をテンシロン引張試験機で伸び率、破断強度を測定した。結果は下記表1の通りであつた。引張り速度は200mm/分、20℃である。

表1 皮膚特性の比較

	伸び率(%)	破断強度(kg/cm ²)
実施例1	450	4.95
比較例1	200	5.05

表1からわかる通り、実施例1の組成物はゴム的な性質を示す。

ポリエステルフィルム(東レ製、商品名ミラーφ25)に接着剤層の厚みが0.02mmになるように塗布し、前述と同様に紫外線を照射し、粘着テープを製造し、接着力、凝集力を測定した。結果を表2に示す。

表2 粘着テープの特性比較

項 目	実施例1	比較例1
初期接着力1) (g/25mm ²)	300	80
接着力の 経時変化(%)	110	120
凝集力試験3) (mm/10×20mm)	0.03	0.03

注)1) JIS-C-2107に準じて測定。

(被着体:SUS430BA板)

2) 65℃の加熱促進試験7日間を行ない、接着力の増加を%で示した。

(増加が少ないほど良好)

3) ベークライト板にて荷重500g、20℃で30分後のずれ距離を測定。

表2からわかる通り、一定の凝集力を持ち、

時変化の少ない粘着テープであることより、接着性の優れた感圧性接着剤であることは明らかである。

実施例2. および比較例2.

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス吹き込み装置を付した四つ口フラスコにトルエン50部仕込み、95℃まで昇温する。次いで95℃に保ちながら2-エチルヘキシルアクリレート90部、アクリル酸10部、トルエン50部およびアゾビスイソブチロニトリル4部からなる混合液を滴下ロートより3時間かかつて滴下し、さらに同温度で5時間反応を続けるとによつて、粘度が30c.p. (B型粘度計25℃)の共重合体溶液を得た。次いでグリシジルメタ

クリレート5部に熱重合防止剤0.5部添加してなる混合液を滴下ロートにより30分間かけて滴下し、温度を100℃まで昇温し、約20時間反応を続けることによつて、側鎖に二重結合を持つたアクリル系の光硬化型プレポリマーを得た。

次いで、このプレポリマー溶液中のトルエンをエバポレーターで分離し、ベンゾフェノン5部、連鎖移動剤としての四臭化炭素8部を添加し、無溶剤の光硬化性感圧性接着剤組成物を作成した。比較例2として上述の四臭化炭素を除いた組成物を造んだ。

次に、実施例1に示したのと同様の方法で皮膚を作成し、伸び率と破断強度を調べた。(表3参照)

表3 皮膚特性の比較

	伸び率(%)	破断強度(kg/cm)
実施例2	780	6.15
比較例2	350	5.95

表4から明らかな様に、本発明になる接着剤組成物によれば経時変化の少なく、絞り性の良好な表面保護用粘着フィルムが得られる。

以上のように本発明になる光硬化性感圧性接着剤組成物によれば優れたゴムの性質、粘着力を有する接着特性の優れた感圧性接着剤が得られる。

代理人井理士 若 林 邦 彦

表3からわかる通り、実施例2の組成物は良好なゴムの物理的性質を示す。

次にそれぞれの組成物を0.06mm厚のポリエチレンフィルムに接着剤層の厚みが0.008mmになるように塗布し、実施例1と同様に紫外線を照射し、表面保護用の粘着フィルムを製造し、特性の評価を行なつた。結果を表4に示す。

表4 粘着フィルムとしての特性比較

項目	実施例2	比較例2
初粘接着力1Y (9/25mm幅)	400	200
接着力の2Y 経時変化(%)	110	250
エリクセン3Y 絞り試験	異常なし	凹部の剝離 (浮き)あり

注)

1Y, 2Y : 表2の注)の1), 2)と同じ

3Y 粘着フィルムを貼付けた808板をJIS B

777に準じて、8mmエリクセン絞りを行ない

1日後のフィルムの自然剝離の状態を視察。

手 続 補 正 書 (自発)

昭 和 55 年 8 月 28 日

特許庁長官 殿

事 件 の 表 示

昭和55年特許願第86163号

発 明 の 名 称

光硬化性感圧性接着剤組成物

補 正 を す る 者

特許出願人
名 称 445.日立化成工業株式会社

代 理 人

〒160
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
電話東京348 3111(代表)

氏 名 (7155) 井 理 士 若 林 邦 彦

補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

補 正 の 内 容

明細書第10頁10行目に「時変化の少ない粘着テープ…」とあるを「経時変化の少ない粘着テープ…」と訂正する

以上